

**(54) COPPER ALLOY FOR CONNECTING WIRE**

- (11) 55-41939 (A) (43) 25.3.1980 (19) JP  
 (21) Appl. No. 53-114478 (22) 20.9.1978  
 (71) FURUKAWA DENKI KOGYO K.K.(1) (72) SADA O INOUE(3)  
 (51) Int. Cl.<sup>3</sup>. C22C9/00

**PURPOSE:** To provide a copper alloy which is used for connecting wires and is excellent in connecting characteristics, by mixing Cu with specific quantities of Fe and P.

**CONSTITUTION:** A copper alloy containing by weight, 0.5~3.0% Fe, 0.2~0.5% P generates no heat at the connecting section, hardly produces minute discharge, and is small in the proliferation of cuprous oxide at a lowered contact press. and under an incomplete contact condition, so that the alloy is excellent as a material for connecting wires.

**(54) ION SULPHURIZING AND NITRIDING METHOD**

- (11) 55-41940 (A) (43) 25.3.1980 (19) JP  
 (21) Appl. No. 53-114510 (22) 20.9.1978  
 (71) HITACHI SEISAKUSHO K.K. (72) YOSHIYUKI KOJIMA(2)  
 (51) Int. Cl.<sup>3</sup>. C23C11/14, C23C11/00

**PURPOSE:** To form the sulphurized and nitrided layer of superior abrasion resistance and self-lubricity on steel plate surfaces by the nitriding the sulphurizing method by glow discharging in the mixed gases of NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S or the mixed gases of at least one kind of H<sub>2</sub>, Ar, He and NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S with the iron or steel material as cathode.

**CONSTITUTION:** The iron or steel member to be treated is put in an evacuated vessel to make a vacuum in the vessel, after which hydrogen gas is introduced therein and the material to be treated is raised of temperature to 400~600°C by glow discharging. Next, the gas is substituted with the mixed gases of 95 up to 100% of NH<sub>3</sub> and 0.01 to 5% of H<sub>2</sub>S or the mixed gases of 25~100% of NH<sub>3</sub>, 0.01~5% of H<sub>2</sub>S and the rest of at least one of Ar, H<sub>2</sub>, He. With the member to be treated as cathode, the glow discharge is continued in the gases containing NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S to let nitriding and sulphurizing the simultaneously effected through ion sulphurizing and nitriding. The sulphurized and nitrided layer of superior abrasion resistance and self-lubricity is formed.

**(54) IRON BASE MEMBER OF SUPERIOR ABRASION RESISTANCE AND PRODUCTION THEREOF**

- (11) 55-41941 (A) (43) 25.3.1980 (19) JP  
 (21) Appl. No. 53-114511 (22) 20.9.1978  
 (71) HITACHI SEISAKUSHO K.K. (72) KAZUYOSHI TERA KADO(4)  
 (51) Int. Cl.<sup>3</sup>. C23C11/00, C23C11/14

**PURPOSE:** To improve abrasion resistance and self-lubricity by forming an ion carburized and nitrided layer on the surfaces of carbon steel or low alloy steel which does not contain any element having strong affinity to N<sub>2</sub> then further forming any of an ion sulphurized and carburized layer, ion sulphurized and nitrided layer and ion sulphurized, carburized and nitrided layer.

**CONSTITUTION:** A member of carbon steel or low alloy steel which does not contain any element having high affinity to N<sub>2</sub>, such as Cr, V, Al, Si Mo or other is put in a vessel. The mixed gases of the least one of H<sub>2</sub>, Ar, He as a diluting gas and methane base hydrocarbon gas and N<sub>2</sub> gas as C source are sealed in the vessel to about 1~10 torr, thence with the steel material to be treated as cathode, voltage of 300~1500V is applied between the same and anode to allow glow discharge to occur. An ion carburized and nitrided layer is formed on the steel material surface and further one of an ion sulphurized and carburized layer, ion sulphurized and nitrided layer and ion sulphurized, carburized and nitrided layer is formed thereon through the similar glow discharge. The diluted gas of H<sub>2</sub>S gas is used as the gas for sulphurizing.

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭55—41940

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 23 C 11/14  
11/00

識別記号

庁内整理番号  
6737—4K  
6737—4K

⑬ 公開 昭和55年(1980)3月25日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ イオン浸硫窒化法

⑮ 特 願 昭53—114510  
⑯ 出 願 昭53(1978)9月20日  
⑰ 発 明 者 児島慶享  
日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内  
⑱ 発 明 者 朝日直達  
日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内  
⑲ 発 明 者 山口静  
日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内  
⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所  
東京都千代田区丸の内1丁目5  
番1号  
㉑ 代 理 人 弁理士 高橋明夫

明 細 書

発明の名称 イオン浸硫窒化法

特許請求の範囲

1. 低圧容器内で被処理材にグロー放電させて表面処理する方法において、 $\text{NH}_3$ と $\text{H}_2\text{S}$ の混合ガス中でグロー放電を発生させて処理することを特徴とするイオン浸硫窒化法。
2. 低圧容器内で被処理材にグロー放電させて表面処理する方法において、 $\text{H}_2$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{He}$ の少なくとも1つと、 $\text{NH}_3$ および $\text{H}_2\text{S}$ の混合ガス中でグロー放電させることを特徴とするイオン浸硫窒化法。
3. 特許請求の範囲第1項において、 $\text{NH}_3$ ガス量が95～100体積％未満であるイオン浸硫窒化法。
4. 特許請求の範囲第1項又は第2項において、 $\text{H}_2\text{S}$ の量が0.01～5体積％であるイオン浸硫窒化法。
5. 特許請求の範囲第2項において $\text{NH}_3$ ガス量が25～100体積％未満であるイオン浸硫窒化

法。

6. 特許請求の範囲第2項又は第5項において、 $\text{H}_2\text{S}$ が0.01～5体積％であるイオン浸硫窒化法。

発明の詳細な説明

本発明はイオン浸硫窒化法に係り、特に鉄鋼材料の被処理物に適用するのに好適な表面処理法に関する。被処理物の表面に耐摩耗性と自己潤滑性を付与する手段として、窒化と浸硫を同時に施す方法がある。これの代表的なものがスルースルフ法 (Sur-Sulf法) である。この方法は塩浴中に被処理物を浸入するものであり被処理物へ付着した塩浴の除去用排液の廃棄処理に問題を残す。又、上記した点の他に、この方法は処理条件の設定が難しく、処理層のNとSの濃度の制御もしにくいという欠点がある。

他方、塩浴を用いた表面処理法の欠点を解決するものとして、最近、イオン工学的処理法が注目されている。しかし、技術的な成功をみているのはイオン窒化法だけで、イオン浸硫は成功してい

(1)

(2)

ない。イオン浸硫燻化に至つては、その報告すら殆んどなされていない。

本発明の目的は、被処理物の表面にイオン工学的処理によつて燻化と浸硫を同時に施す方法を提供するにある。

本発明は、排気している容器中にガスを導入し、被処理物を陰極として陽極との間で直流電圧を印加するイオン表面処理法において、上記ガスを  $\text{NH}_3$  と  $\text{H}_2\text{S}$  あるいは  $\text{Ar}$  と  $\text{He}$  と  $\text{H}_2$  の少なくとも1つと  $\text{NH}_3$  および  $\text{H}_2\text{S}$  との混合ガスとしたものである。

本発明の表面処理法は、金属材料の被処理物に対してきわめて良好な効果を発揮する。

本発明において、ガス中の  $\text{NH}_3$  の量は  $\text{NH}_3$  -  $\text{H}_2\text{S}$  系までは90~100体積%未満が適当であり、残りが  $\text{H}_2\text{S}$  となる。 $\text{H}_2\text{S}$  の量はなるべく0.01体積%を下回らないようにした方がよい。なお、体積%を以下では単に%として表わす。

処理の温度は400~600℃の範囲が適当である。

(3)

物に対しても、予備処理を施すことなくイオン燻化を施すことができる。

しかし、反面、燻化層は変形態が小さく、又、自己潤滑性も全く付与されないものになる。したがつて、これを摺動摩擦部品として用いた場合には、初期なじみが悪く、焼き付き、かじりが生じることが避けられない。

上記のことから、次にイオン浸硫について検討した。一般に発表されているイオン浸硫はSの供給ガスとして  $\text{H}_2\text{S}$  を用い、希釈ガスとして  $\text{H}_2$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{He}$  の少なくとも1つを用いる。そこで、上記ガスを  $10^{-1}$  Torr 以下に排気した真空室中へ導入し、グロー放電を形成してイオン浸硫を行なつた。

実験の結果、イオン浸硫では  $\text{H}_2\text{S}$  の量によつて表面層の形態が変わり、 $\text{H}_2\text{S}$  量が5%以上の場合には表面層が処理後に剝離することがわかつた。X線回折したところ剝離後の被処理物の表面にはS又はS化合物の存在が認められなかつた。又、摩擦試験では未処理材と顕著な有意差がなかつた。

(5)

特開 昭55-41940 図

上記したガスの組成ならびに処理温度の条件を満たせば、多くの場合に3~50  $\mu\text{m}$  の厚さの処理層が得られる。この厚さは被処理物の表面に耐摩耗性と自己潤滑性を与えるために、厚すぎもせず又薄すぎもしない好適なものである。

なお、ガスを導入する前の真空度は0.1 Torr 以下にするのが望ましい。

又、ガス導入後の真空度は1~5 Torr にするのが望ましい。

以下、本発明がなされるに至つた経過を順を追つて説明する。

まず、従来のイオン燻化法について効果を確認した。イオン燻化法は、燻素の活性化手段としてグロー放電中のプラズマを用いるため、他の活性化処理を要しない。又、処理時間が短いだけでなく、減圧下の雰囲気中で処理するためにガスの使用量も大幅に減らすことができる。処理中にスパッタリング作用が継続して行なわれ、これにより被処理物の表面のスケール落としがなされるので、表面に酸化物層が生成しやすい金属材料の被処理

(4)

つた。他方、 $\text{H}_2\text{S}$  量が5%よりも低い場合には第1図に示した処理後の被処理物の400倍の断面写真から明らかなように、SおよびS化合物は極めて少ない。X線回折では微量のS化合物の存在が確認されたが、付着力の弱い脆弱層が形成されたにすぎなかつた。

以上のことから、従来のイオン燻化は摺動摩擦部品に対して適用するには不適當な場合もあり、又、イオン浸硫は技術的に未完成であるので、採用するには至らないとの結論に達した。

そこで、新しいイオン工学的処理法を研究することにし、具体的には燻化と浸硫を同時に行なつた方が有用性があることから、それについて研究を始めた。

浸硫燻化によつて耐摩耗性と自己潤滑性を高度に具えさせるには、燻化層中に塑性流動しやすい潤滑六方晶を形成させ、さらに微細孔を設ける必要がある。

前述した本発明の処理法は、上記した状態を再現性をもつて作り出すことができる。浸硫燻化層

(6)

の状態は、従来の塩浴を用いたときと類似しているが、本発明は無公害であることからすれば、その効果には甚大な開きがある。

イオン浸漬硬化によつて、被処理物の表面に耐摩耗性が良く、自己潤滑性がある層を作るには、ガスの種類およびその組成がきわめて重要な条件になる。 $\text{NH}_3$  と  $\text{H}_2$ 、 $\text{S}$  の混合ガスあるいは、 $\text{NH}_3$  と  $\text{H}_2$ 、 $\text{S}$  を含み、残りが  $\text{Ar}$  と  $\text{He}$  と  $\text{H}_2$  の少なくとも1つからなるものでなければ、満足のいく浸漬硬化層は得られない。 $\text{NH}_3$  の組成は  $\text{NH}_3$  -  $\text{H}_2$ 、 $\text{S}$  系では  $\text{NH}_3$  が 95 ~ 100 % 未満（体積 %）であり、 $\text{NH}_3$  -  $\text{H}_2$ 、 $\text{S}$  -  $\text{X}$  ガス系では、 $\text{NH}_3$  は 25 % 以上 100 % 未満が望ましく、特に 50 % 以上 100 % 未満が望ましい。 $\text{NH}_3$  量がこの値より低いと  $\text{S}$  が固体状に凝集析出して成長し、これがその後の  $\text{S}$  の内部への拡散を阻害するとともに、処理後の冷却中に凝集析出物が剝離して表面処理の効果を失わせることがある。 $\text{NH}_3$  量の増大に伴つて  $\text{S}$  および  $\text{N}$  の内部への拡散が進む。

(7)

第3図では縦軸に摩耗減量をとり、横軸に  $\text{H}_2$ 、 $\text{S}$  の組成をとつて、 $\text{S}$  化合物を自己潤滑に寄与させて摩耗減量を低下させるには上記した範囲の  $\text{H}_2$ 、 $\text{S}$  組成とすべきであり、特に 0.1 ~ 4 % が最も望ましいことが明らかである。

$\text{NH}_3$  -  $\text{H}_2$ 、 $\text{S}$  系のガスでは  $\text{NH}_3$  が分解して  $\text{H}_2$  系ガスを発生し、これが表面のスパッタクリーニング作用をする。一方  $\text{NH}_3$  -  $\text{H}_2$ 、 $\text{S}$  -  $\text{X}$  系ガスでの  $\text{Ar}$ 、 $\text{He}$  および  $\text{H}_2$  の少なくとも1つは希釈ガスとして作用する。これらのガスは無公害であるので排ガスの処理に困難を要することはない。なお、 $\text{H}_2$ 、 $\text{S}$  は有害であるが、真空中で殆んど希釈されてしまうので、特に問題は生じない。希釈ガスはグロー放電プラズマ中でイオン化され、被処理物である陰極にスパッタリング作用を行う。その為、被処理物表面はスパッタクリーニングを受け清浄面に保たれる。

希釈ガスとしての  $\text{Ar}$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{H}_2$  のうちでは  $\text{H}_2$  が最も望ましく、又、希釈ガスの量は 50 % 以下が特に望ましい。

(9)

特開 昭55-41940 (5)

第2図は  $\text{NH}_3$  と 0.3 の  $\text{H}_2$ 、 $\text{S}$  と  $\text{H}_2$  からなるガス中でクロムモリブデン鋼材  $\text{SCM}21$  を被処理物として、550℃、2時間の処理を行なつたときの被処理物表面の化合物層厚さと  $\text{NH}_3$  組成との関係を示している。この図から  $\text{NH}_3$  組成の影響が明らかである。

$\text{NH}_3$  分解ガスを除く残りのガスのうち  $\text{H}_2$ 、 $\text{S}$  は被処理物の表面へ  $\text{S}$  化合物を形成させる役割を有する。 $\text{H}_2$ 、 $\text{S}$  の量が 5 % をこえると処理後の冷却時に  $\text{S}$  化合物の剝離や脱落が生じやすくなるので、 $\text{H}_2$ 、 $\text{S}$  の量は 5 % をこえないことが望ましい。一方、 $\text{H}_2$ 、 $\text{S}$  の量は少なすぎても駄目で、なるべく 0.01 % 以上含ませるべきである。第3図は  $\text{NH}_3$  と  $\text{H}_2$ 、 $\text{S}$  とからなるガス中でクロムモリブデン鋼材  $\text{SCM}21$  を被処理物として、550℃、2時間の処理を施したものについて大越式摩耗試験を行なつた結果を示している。摩耗試験の条件は、相手材  $\text{SUJ}-2$ （硬度  $\text{Rc}60$  以上）、荷重 126  $\text{Kg}$ 、摩擦速度 291  $\text{m/s}$ 、摩擦距離 200  $\text{m}$ 、潤滑油はタービン油 #120 である。

(8)

被処理物は金属材料であれば処理が可能である。特に鉄鋼材料では  $\text{N}$  化合物、 $\text{S}$  化合物が形成されやすく、又、それらが耐摩耗性に有効に働く。

本発明の処理法は次のようにして行なわれる。

$\text{NH}_3$  分解ガスと  $\text{H}_2$ 、 $\text{S}$  と希釈ガスとの混合ガスを  $10^{-1}$  Torr 以下に排気された真空中へ導入する。真空中中には陰極となる被処理物と陽極（なくの場合炉壁とする）とを備えておく。陽極と陰極との間に電圧を印加し、グロー放電を形成する。真空中の上記混合ガスはグロー放電プラズマによりイオン化され、 $\text{N}$  と  $\text{S}$  が分解して被処理物表面で反応し  $\text{N}$  化合物及び  $\text{S}$  化合物を形成する。 $\text{N}$  は化合物を形成すると同時に被処理物中に拡散浸透し表面化合物層の下部の硬度を上昇させる。グロー放電の継続により、処理中、上記の反応及び拡散浸透は連続的に行なわれ有効な量の処理層が形成される。なお、処理温度は入力電源の調節により処理中は一定に保持する。本発明の方法において浸漬層と硬化層の両者を有効に形成する為には 400 ~ 600℃ の温度範囲が適当

(10)

である。400℃以下ではN化合物の拡散が遅いし、又、内部拡散も十分に進まない。一方、600℃以上では熱変形の心配がでてくる。

本発明は塩浴を用いた浸硫窒化法にくらべて無公害であるというきわめて大きい効果を有するが、イオン窒化、イオン浸硫にくらべても以下の点ですぐれている。

イオン窒化ではN化合物層及びNの拡散浸透による硬化層しか得られず、その処理層には自己潤滑性が全く無い。本発明によればN化合物中にS化合物が均一に分散した処理層が得られ、この層はN化合物のみの層に比べ変形能に富みかつ自己潤滑性を有したものととなる。

したがって、イオン窒化に比べ、初期なじみが向上し、焼き付き、かじり等が防止できる。又、イオン窒化で最表面に形成される化合物層である $\epsilon$ -相は変形抵抗が少ない脆い層であり、耐摩耗性の点からはむしろ問題の層であつたが、本発明では $\epsilon$ -相とS化合物とを混在させることにより、その化合物層を耐摩耗性に対し有効に利用してい

(11)

放電によるスパッタリング作用により処理中にS化合物は被処理物表面からはじき飛ばされる可能性が強かつた。本発明ではS化合物はFe-S-N系の反応で形成される為、S化合物はN化合物中に安定して分散析出することになり、スパッタリング作用によりはじき飛ばされる可能性が少なくなる。その結果、従来のイオン浸硫では形成困難であつたS化合物を本発明では容易に形成することができる。更に、このようにして形成されたS化合物は自己潤滑性を有しており、摩耗に対して初期なじみ、焼き付き、かじり等の問題の改善に大いに役立つ。

以下に本発明の実施例を説明する。

#### 実施例1

被処理物として冷間圧延鋼板SPCを用いて本発明の処理法を実施した。まず、被処理物を陰極とし、真空炉体を陽極とし、予め $10^{-2}$  Torr以下に排気した真空室中に $H_2$  ガスを導入した。導入ガス流量を調節し、真空室中を3 Torrになるように調整した後、両極間に高電圧を印加しグロ

(13)

特開 昭55-41940 (4)

る。しかも、本発明によれば、イオン窒化と同一の $NH_3$ 、分解ガス組成による処理でも $H_2$ 、Sの添加により表面化合物層の厚さをイオン窒化の場合の数倍にすることができる。つまり、本発明はイオン窒化で問題があつた $\epsilon$ 相を摩耗に対して有効に作用する層にできるばかりでなく、その層自体の厚さも厚くすることができる。

したがって、初期なじみ、焼き付き、かじりという問題に関して大幅な向上をはかることができる。又、本発明においても、イオン窒化と同様にNの内部への拡散浸透は行なわれており、硬化層の深さ及び硬さは従来のイオン窒化と同様のものとなる。

他方、従来のイオン浸硫法は、被処理物表面に有効な化合物層を形成することができない。本発明によれば、S化合物の形成がFe-S系からFe-S-N系になつてゐる為、より安定なS化合物が得られる。つまり、従来のイオン浸硫では被処理物表面にS化合物が析出するのみであり、その化合物と被処理物の結合力が弱い為、グロ

(12)

ー放電を形成した。グロ放電を継続しながら被処理物温度を上昇させ、更にその間スパッタリングにより被処理物表面をスパッタークリーニングし清浄化した。被処理物温度が550℃に達し、表面清浄化が十分なされた後、導入ガスを $H_2$  から $NH_3$ 、分解ガス $H_2$ 、Sで構成される混合ガスに切り変えた。真空度は3 Torrに維持した。なお混合ガス組成は $H_2$ 、Sが0.5%、残部 $NH_3$ 、分解ガスである。混合ガス導入後、550℃の温度に保持して2時間処理を行なつた。上記条件の処理によつて得られた被処理物の断面組織を400倍に拡大して第4図に示す。なお、第1図のSCM 21に従来のイオン浸硫を施した一例では化合物層は全く形成されていなかったのに比べ、本発明による処理層は第4図から明らかなように表面化合物量が約15 $\mu m$ の厚さで形成された。更に、上記被処理物のX線回折結果は第5図に示したようであり、表面化合物層にはN化合物とS化合物が存在することが確認された。つまり、第4図の表面化合物層はN化合物中にS化合物が均一分

(14)

散して形成されているものであつた。

#### 実施例 2

被処理物としてクロムモリブデン鋼材 S C M 2 1 を用いて、実施例 1 と同一条件にて処理を行なつた。処理後の断面組織及び表面の X 線回折結果は実施例 1 の S P C と同様であり、得られた表面化合物層も N 化合物中に S 化合物が均一に分散したものであつた。

上記の本発明による処理材と 1 0 0 % N H<sub>3</sub> 分解ガス 5 5 0 °C、2 時間のイオン窒化を施した S C M 2 1 の摩耗試験の比較を第 6 図に示す。第 6 図は大越式摩耗試験の結果である。試験条件は、相手材 S U J - 2 ( R c 6 0 以上)、摩耗距離 2 0 0 m、潤滑油はタービン油 # 1 2 0 であり、荷重は 1 2 6 K g および 1 8 9 K g とした。図中 1 と 2 は本発明、3 と 4 はイオン窒化である。又、1 と 3 は荷重 1 8 9 K g、2 と 4 は 1 2 6 K g である。第 6 図から明らかなように、本発明による処理は従来、耐摩耗処理として用いられていたイオン窒化法に比べ、その耐摩耗性は大幅に向上していた。

(15)

示したものについて浸硫窒化層の X 線回折結果を示したグラフおよび第 6 図は大越式摩耗試験結果で摩耗減量と摩耗速度の関係を示す特性図である。1、2…本発明。

代理人 弁理士 高橋明夫

印

特開 昭 55-41940 (5)

なお、実施例 1 及び 2 では混合ガスとして N H<sub>3</sub> 分解ガス H<sub>2</sub>、S を用いたが希釈ガスとして H<sub>2</sub>、A r、H e 又は A r と H e と H<sub>2</sub> の二種以上のガスを用いても上記実施例と同様の処理が可能であつた。又、得られた処理層も実施例 2 と同様の耐摩耗性を有していた。

以上のように、本発明によればイオン工学的処理法によつて、被処理物の表面に浸硫窒化層を形成することができる。又、その浸硫窒化層は従来の塩浴を用いた場合と同程度のものになる。したがつて、公害問題のある上記従来の方法に置き換えるものとして適当している。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は従来のイオン浸硫法の一実施例を示す断面写真、第 2 図は本発明の一実施例で浸硫窒化層の厚さと N H<sub>3</sub> 分解ガス量との関係を示す特性図、第 3 図は本発明の他の実施例によつて得られたものについての摩耗試験結果で、摩耗減量と H<sub>2</sub>、S 量との関係を示す特性図、第 4 図は本発明の他の実施例を示す断面写真、第 5 図は第 4 図に

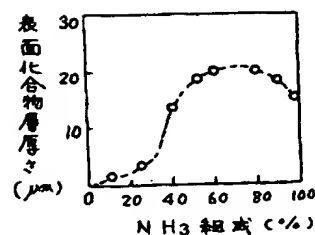
(16)

第 1 図



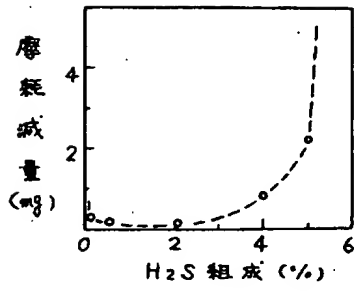
(X 400)

第 2 図

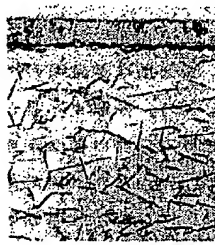


(17)

第 3 図

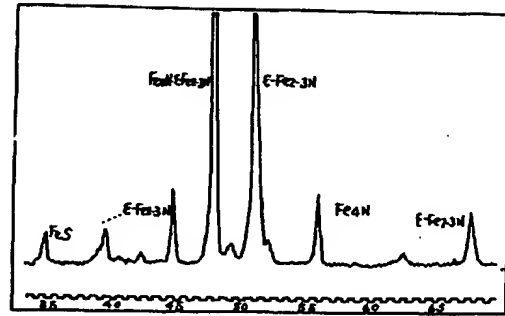


第 4 図



( X 400 )

第 5 図



第 6 図

